

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72666

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup> C 23 C 14/34	識別記号	片内整理番号	P I C 23 C 14/34	技術表示箇所 N A M M
A 61 L 27/00			A 61 L 27/00	
C 01 B 25/32			C 01 B 25/32	

審査請求 未請求 請求項の枚数 5 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-243728	(71) 出願人	00004215 株式会社日本製鋼所 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月30日	(72) 発明者	澤毛沢 孝 千葉県西葛市廣の倉1丁目3番 株式会社日本製鋼所内
		(72) 発明者	伊藤 秀明 北海道室蘭市東津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(72) 発明者	坂川 竜昭 北海道室蘭市東津町4番地 株式会社日本製鋼所内
		(74) 代理人	弁理士 横井 幸吾

(54) 【発明の名称】 アバタイト薄膜の成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 生体材料基材に結晶性のアバタイト膜を効率よく成膜する。

【解決手段】 生体材料基材に、ガス圧力 $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $5 \times 10^{-1}$  Torr未満、基板温度 $250^{\circ}\text{C}$ 以上、膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下でスパッタリング法によりアバタイト薄膜を成膜する。

【効果】 比較的低温の低い基材に対しても結晶性の良好なアバタイト膜を効率的に成膜して成膜できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生体材料基材にスパッタリング法によりアパタイト薄層を成膜するに当たり、成膜中のガス圧力を $1 \times 10^{-1}$  Torr以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr未満、基板温度を $250^\circ\text{C}$ 以上とし、かつ成膜する膜厚を $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とするアパタイト薄層の成膜方法

【請求項2】 スパッタリングに際し調整された不活性ガス雰囲気中に、遊素( $\text{N}_2$ )ガスを圧力比で30%から70%の範囲内で含むことを特徴とする請求項1記載のアパタイト薄層の成膜方法

【請求項3】 スパッタリング用のターゲットに相対密度が5%～80%の焼結体を使用することを特徴とする請求項1または2に記載のアパタイト薄層の成膜方法

【請求項4】 スパッタリング用のターゲットに $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットを使用するとともに、成膜中のガス圧力を $3 \times 10^{-1}$  Torr以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr未満、基板温度 $200^\circ\text{C}$ 以上とすることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のアパタイト薄層の成膜方法

【請求項5】 成膜後の膜の結晶性を向上させるために、行う熱処理に際し、熱処理前のアパタイト薄層の結晶構造と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットの結晶構造を制御することにより、熱処理後のアパタイト薄層の結晶構造を制御することを特徴とするアパタイト薄層の成膜方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、人工関節や人工歯根、人工血管等の生体材料の基材に、生体との密着性を向上させるために被覆するハイドロキシアパタイト薄層の成膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 人工関節や人工歯根、人工血管等の生体材料基材は、生体内に設置した際に、生体に密着してより良い生体適合性を得るために、予めその表面にハイドロキシアパタイト(Hydroxyapatite; HAp)膜を成膜して被覆する方法が知られている。このハイドロキシアパタイト膜の成膜方法としては、材料粉末を高真空プラズマ中で溶融し不活性または反応性ガスと共に吹き付けて膜にするプラズマ溶射法や溶浴中で化学反応を利用して析出させるバイオミネティック法、ゾル-ゲル法などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、プラズマ溶射法で被覆した場合は、厚い膜が短時間でできるというメリットはあるものの、膜が粗面になったりポーラスになるばかりか、高真空を伴うため基材への悪影響があり、微細な構造部への被覆や熱に弱い材料への被覆が困難であるという欠点がある。また、バイオミネティック法やゾル-ゲル法などでは、沈殿した増殖物を膜とするため沈殿後に高真空の熱処理が必要とすか膜の密着性が得られ

ないという問題がある。

【0004】 本発明は、上記事項を背景としてなされたものであり、アパタイト膜の成膜方法としてスパッタリング法を採用することにより、基材への熱的影響を少なくし、さらに適切なスパッタリング条件を規定することにより、成膜速度が遅いなどのスパッタリング法独特の問題を解消して、目的組成の膜を再現性良く得ることができ、さらに基材への熱影響を小さくし、かつ良好な結晶構造を効率的に生成することができるアパタイト薄層の成膜方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記事項を背景としてなされたものであり、スパッタリング法においてガス圧力、基板温度、膜厚、その他に追加遊素ガス分圧を変えることで膜の構造、組成を制御し、さらに所望によりポストアニールにより結晶性の改善を行うものである。また成膜速度を改善するためにハイドロキシアパタイトターゲットの組成を調整して被覆にくくするとともに、組成の異なるターゲットにより、できた膜の組成調整を行うものである。

【0006】 すなわち、本発明のアパタイト薄層の成膜方法のうち第1の発明は、生体材料基材にスパッタリング法によりアパタイト薄層を成膜することにより、成膜中のガス圧力を $1 \times 10^{-1}$  Torr以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr未満、基板温度を $250^\circ\text{C}$ 以上とし、かつ成膜する膜厚を、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする。

【0007】 第2の発明のアパタイト薄層の成膜方法は、第1の発明において、スパッタリングに際し調整された不活性ガス雰囲気中に、遊素( $\text{N}_2$ )ガスを圧力比で30%から70%の範囲内で含むことを特徴とする。第3の発明のアパタイト薄層の成膜方法は、第1または第2の発明において、スパッタリング用のターゲットに相対密度が5%～80%の焼結体を使用することを特徴とする。

【0008】 第4の発明のアパタイト薄層の成膜方法は、第1～第3の発明において、スパッタリング用のターゲットに $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットを使用するとともに、成膜中のガス圧力を $3 \times 10^{-1}$  Torr以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr未満、基板温度 $200^\circ\text{C}$ 以上とすることを特徴とする。第5の発明のアパタイト薄層の成膜方法は、成膜後の膜の結晶性を向上させるために行う熱処理に際し、熱処理前のアパタイト薄層の結晶構造と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットの結晶構造を制御することにより、熱処理後のアパタイト薄層の結晶構造を制御することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施形態】 本発明は、生体基材へのアパタイト薄層の成膜を目的としており、生体基材である限りは、その用途や使用場所、材質は限定されない。特に本発明

は、基材への熱影響を小さくしてより低い温度で成膜を行えるので、基材における材質の制約が小さくなり、従来法では困難であるとされて、熱に弱い合成樹脂等の材料への成膜が可能となる。

【0010】スパッタリング時には、ガス圧力の微細調整は必須であり、このガス圧力は成膜速度や膜質に影響する。スパッタリング法では、ターゲットから飛び出した原子は基材表面に到達するまでにガス分子と衝突する。従って、ガス圧力が高い場合、衝突確率が増加し基板に到達する原子数が減少（スパッタリング原子の平均自由行程が減少）して成膜速度の低下を招く。またスパッタリングガス分子は成膜中の膜表面に吸着し膜内部に取り込まれて膜質を悪化させる原因となることがある。特に反応性の高いガスを用いるこの傾向が顕著である。これらの点から良質のアパタイト膜を効率的に形成するためには、ガス圧を $1 \times 10^{-4}$  Torr以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr未満とする。なお、同様の理由で $3 \times 10^{-4}$  Torr以上 $3 \times 10^{-3}$  Torr以下とするのが望ましい。特に $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットを用いた場合は、圧力が高いと結晶性が悪化する。特に $3 \times 10^{-4}$  Torr以下とするのが望ましい。

【0011】また、スパッタリングの際の希ガスや酸素等のガスの成分としてはAr等の不活性ガスを用いるのが望ましく、これに、上記したように窒素ガスを添加するのが望ましい。また、ガス中には不活性ガス以外に酸素や水素等の他の少量のガスを含むものでもよい。上記した窒素ガスを圧力比で30%以上含むことにより通常アモルファスになりやすかった低い基板温度でも希ガスに覆われた良質の結晶膜が得られ、これ未満ではアモルファス膜になりやすい。一方、窒素ガスの圧力比が増えて70%を増えると、成膜速度が低下するため、希ガス中の窒素ガスの圧力比を30~70%とするのが望ましい。

【0012】なお、スパッタリングガス中に酸素や酸素などのガスを入れると、ターゲット材料とガスとの反応により化合物ができた。酸化物では欠損した酸素の補給などの効果がある。また反応性ガスの膜への吸着により結晶成長時の表面エネルギーが変わり、結晶配向性など膜構造が変化する。従ってこの現象をうまく利用すれば、膜構造をコントロールすることができる。またスパッタリング時のスパッタリング原子のエネルギーコントロールもでき、同時に膜質や膜構造の制御に結びつけることができる。

【0013】スパッタリングに使用するターゲットは、目的とする導膜と同成分のアパタイトや、導膜元素と異なる材質のものを使用することができる。目的導膜と異なる成分のターゲットであっても、上記したようにガスの圧力や成分調整や渡数種のターゲットの使用等によってスパッタリング膜の成分を制御することができる。また、スパッタリング後のアニールによる構造変化を予定

して、目的導膜と異なる構造のスパッタリング導膜を形成することもでき、さらに、上記ガス圧力や成分調整を考慮してターゲットの構造を定めることができる。なお、ターゲットの材質としては、アパタイト膜と、成分が異なるものの高速の成膜が可能である $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が望ましく、このターゲットを用いてアパタイトからなるスパッタリング膜を形成することができる。

【0014】また、ターゲットとしては、適度な相対密度を有する焼結体が望ましい。アパタイトは熱伝導性が悪く、スパッタリング法のようにターゲット表面の温度が上がり、裏側に冷却されているような場合、ターゲットが熱応力により破壊しやすくなる。これを避けるために熱伝導性を低減すればよいが、そのためにはスパッタリング時の出力を低くしなければならず成膜速度が遅くなるため有効な方法ではない。なお、特にターゲットの焼結密度が高い場合は、密着な組織になるので熱応力の影響を受けやすく、一方、ターゲット密度を低くすると応力がある程度緩和され、ターゲットの破壊を抑えることができる。またターゲットの組織を変えれば材料の物性が変わり、熱伝導性や機械的特性の改善につながるためターゲットの破壊を防止できる。この点から上述した $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が優れている。なお、ターゲットの破壊がなくなれば高出力でのスパッタリングが可能になるので、高速成膜ができるようになる。これらの点から焼結体からなるターゲットの相対密度は80%以下とするのが望ましい。なお、焼結体の製造上の制約から相対密度の下限を55%とするのが望ましい。

【0015】また、スパッタリング時の基板の温度は膜の結晶性に影響する。アパタイト膜では、基板温度が低い場合はできた膜がアモルファスになるが、ある温度以上では結晶性の膜になり、生体との密着性を良好にしたり、体膜による膜の溶出を抑制することができる。また基板温度が高い場合には吸着ガスの脱離が多くなり、膜へのガス吸着を抑制する効果もある。膜質の改善にも寄与する。これらの点からは基板の温度が高い方がよいことになるが、その一方で、基板への熱影響が大きくなり、熱に弱い材質の基板への適用が困難になる。本発明では、適当なガス圧の設定や後述する焼結の制御により良質の膜が得られること、またこのため後のアニールにより良質な結晶膜が得られやすくなること、基板の加熱温度を低くしても結晶膜が得られることによる、これらの点から、基板の加熱温度は $250^\circ\text{C}$ 以上とするのがよい。但し、ターゲットに $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を使用する場合には、より低い基板温度で結晶膜が得られるため、基板の加熱温度は $200^\circ\text{C}$ 以上であればよい。

【0016】基板上に形成するアパタイト膜の膜厚は膜の結晶構造に影響する。膜が薄い場合には、下地の影響により歪みを持ちたり、下地との反応層ができた。結晶膜が薄くあったりして材料本来の結晶構造や特性ではない場合が多い。従って、本来の性質を得るために

は、ある程度の膜厚が必要であり、この観点から膜厚は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上とする。一方、膜厚が厚すぎると、膜の剥離や表面の粗面化の問題が生じるため、膜厚の上限を  $50\ \mu\text{m}$  とする。

【01917】スパッタリングによる成膜後は、熱処理をすることにより、結晶性をより改善することができる。具体的には、 $500\sim 1300\ ^\circ\text{C}$  の温度で加熱することにより行う。この加熱は短時間でも効果があり、例えば  $10\ \text{分}$  以上の加熱で効果が得られる。なお、この熱処理を大気中や酸素、水蒸気中で行えば酸素欠損の修復や水

分の補給もすることができる。このときに、ターゲット（特に  $\text{Ca}, \text{P}_2\text{O}_5$ ）の結晶構造および成膜時（熱処理前）の結晶構造を制御しておくことにより、熱処理によって所望の結晶構造に制御することも可能となる。

【01918】本発明によれば、スパッタリング法で調製となる組成のずれや構造の制御が容易にできるばかりでなく、成膜速度や従来の約  $10$  倍にすることができる。また底金属に隔たため成膜がほとんどなされていないかった樹脂などへも成膜することができ、人工血管等の生体材料製品への応用拡大を図ることが可能となる。

【01919】

【実施例1】

（実施例1）図1に示したスパッタリング装置を参照し、H-Aターゲット1に射向するように試料支持台2上に基板3を配置し、H-A膜をスパッタリング成膜した。なお、図4では別ターゲット電極（陰極）5は真空部6はバロメータ真空設計、7はガス導入口、8はN<sub>2</sub>リーク口、9はシャッター、10は圧力コントロールバルブ、11はターボポンプ、12はロータリーポンプである。このときガスの圧力、基板温度、膜厚をそれぞれ変えて成膜速度と膜構造の変化を観た。

【01920】まず、ガス圧力による成膜速度の変化を調べるため、装置内に導入するガス圧力を  $5\times 10^{-4}$ 、 $7\times 10^{-4}$ 、 $1\times 10^{-3}$ 、 $2\times 10^{-3}$ 、 $3\times 10^{-3}$ 、 $5\times 10^{-3}\ \text{Torr}$  と変化させ成膜した。このときRF出力  $75\ \text{W}$ 、成膜時間  $30\ \text{分}$ 、基板温度を室温で一定とした。この結果を図2に示す。図から明らかのように、 $1\sim 2\times 10^{-3}\ \text{Torr}$  の間で成膜速度が速いことがわかった。しかし、圧力が低い場合は高い場合に比べ成膜速度の減少がそれほどでないことがわかる。

【01921】次に、ガス圧力を  $1\sim 5\times 10^{-4}\ \text{Torr}$ 、RF出力  $75\ \text{W}$ 、成膜時間  $30\ \text{分}$  一定とし、基板温度を室温、 $200\ ^\circ\text{C}$ 、 $250\ ^\circ\text{C}$ 、 $300\ ^\circ\text{C}$  と変化させて成膜し回折強度を測定した。この結果、室温の基板ではアモルファス膜が得られ、また図3に示すように  $250\ ^\circ\text{C}$  以上で配向性が見られ、結晶性の膜（膜厚  $1\ \mu\text{m}$ ）が得られることがわかった。

【01922】さらに、ガス圧力を  $1\sim 5\times 10^{-4}\ \text{Torr}$ 、基板温度  $300\ ^\circ\text{C}$ 、RF出力  $75\ \text{W}$  と一定にし、成膜時間を変えることで膜厚を  $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $1.1\ \mu\text{m}$  と変化させた膜を成膜し、膜厚と膜の構造の関係を調べた。また、その他に膜厚が  $50\ \mu\text{m}$  と  $60\ \mu\text{m}$  になるように長時間の成膜を行い回折強度を測定した。この結果、図4に示すように膜厚が約  $0.5\ \mu\text{m}$  以上の厚さとしたもので結晶性のよい膜ができることがわかった。また長時間の成膜を行ったもののうち  $50\ \mu\text{m}$  のものでは、同様の傾向を示したが、 $60\ \mu\text{m}$  を目標に成膜したものは、膜の残留応力により割れた。以上の結果より、ガス圧力、基板温度、膜厚を適宜に制御することにより結晶性の膜を効率よく製造できることが明らかとなった。

【01923】（実施例2）次に、アパタイトの成膜条件をガス圧力  $1\sim 5\times 10^{-4}\ \text{Torr}$ 、基板温度  $240\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚  $1\ \mu\text{m}$ 、RF出力  $75\ \text{W}$  の一定とし、Ar 雰囲気ガス中に酸素ガスを流量比で  $0.5\%$ 、 $1\%$ 、 $5\%$ 、 $10\%$ 、 $20\%$ 、 $40\%$ 、 $60\%$ 、 $80\%$  導入した場合の結晶構造と成膜速度の変化を調べた。この結果、酸素ガスが  $0.5\%$ 、 $5\%$ 、 $20\%$  に至るまでは成膜はなかったが、 $40\%$  で結晶性の膜が得られた。図5には  $40\%$  とそれ以下の酸素分圧での結晶構造の違いを示したが、図示しないものの酸素流量比  $40\%$  以上で結晶性の膜が得られていた。しかし、同時に、図6に示すように酸素ガスの導入量が増えるとスパッタリング時の成膜速度も遅くなった。上記の結果より、酸素ガスを流量導入することによってアパタイト膜の結晶化を促進させることがわかった。酸素ガス導入量は流量比で  $20\%$  を越えることが必要と考えられるが、その一方で酸素ガス導入により成膜速度が遅くなるので、導入量は結晶構造と成膜速度の関係を調べたうえで決定することが望ましい。即ち、酸素ガス導入量は流量比で  $30\sim 70\%$  の範囲が望ましい。

【01924】（実施例3）アパタイトは熱伝導性が悪く機械的強度が低いので、スパッタリング成膜時に発生する熱応力でターゲットが破壊しやすい。そこで成膜を緩慢させターゲットの破壊を防止するため、アパタイトターゲットにおいて焼結時の相対密度を  $98\%$ 、 $90\%$ 、 $80\%$ 、 $70\%$ 、 $65\%$ 、 $60\%$ 、 $55\%$  としたものを作製し、スパッタリング出力を上げた場合の耐久性を調査した。なお密度  $50\%$  以下の焼結時ターゲットは作製できなかった。テスト条件は、ガス圧力が  $1\sim 5\times 10^{-4}\ \text{Torr}$  でRF出力を  $50\sim 500\ \text{W}$  の間で変化した。この場合出力で  $5\ \text{分}$  以上保持し、破壊の有無を目視により調べた。この結果、表1に示すように焼結時の相対密度  $98\%$ 、 $90\%$  のターゲットは約  $100\ \text{W}$  の出力で破壊した。一方、密度  $80\%$  以下のターゲットは出力  $250\ \text{W}$  まで耐え、 $300\ \text{W}$  で破壊した。従って、アパタイトターゲットの焼結時の相対密度を  $80\%$  から  $55\%$  の範囲内にすれば、スパッタリング出力を  $250\ \text{W}$  まで上げることが可能になる。

【01925】

【表1】

ターゲット焼結温度	ターゲットテスト状況
98%	約100Wで破壊
90%	約100Wで破壊
80%	250W、4分で破壊
70%	300Wで破壊
65%	300Wで破壊
60%	300Wで破壊
55%	300Wで破壊

【0026】（実施例4）ターゲットの組成による耐久性を調べるため、ターゲットをアバタイトと同じリン酸カルシウム系化合物である $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ （焼結温度66%）に変え、実施例3と同様にターゲットの耐久試験を行った。この結果、出力400W以上でターゲットは赤熱したが、600Wまで上けても破壊は起こらなかった。ターゲットが赤熱しない350W時の成膜速度は図7から約5.2Å/sでアバタイトの約10倍であった。ターゲットが赤熱した場合、ターゲットと冷却用のバックグランドとのボンディング加工部が溶着する恐れがあるのと、赤熱状態で長時間使用するのは避けたい方が多い。従って400W以下で使用する事が望ましいが、長時間使用しなければ400W以上で使用する事も構わない。以上より、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ の使用により高速の成膜が可能になる。

【0027】（実施例5）成膜速度の速い $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットの成膜条件を調べるため、ガス圧力を $3 \times 10^{-4}$  Torr、 $1 \times 10^{-4}$  Torr、 $1.5 \times 10^{-4}$  Torr、 $5 \times 10^{-4}$  Torr、基板温度を150、200、250、300℃と変化した。尚、電源、スパッタリング出力はそれぞれ1μm、350W一定で、ガス圧力を変える場合は基板温度を300℃、基板温度を変える場合はガス圧力を $1.5 \times 10^{-4}$  Torr一定とした。

【0028】ガス圧力を変えた場合の成膜速度の変化を図8に示した。アバタイトと同様に $1.5 \times 10^{-4}$  Torrを超える圧力で成膜速度は速くなるものの、図9に示すように膜の結晶性は維持されている。膜の結晶性はガス圧力が $5 \times 10^{-4}$  Torrに達すると悪化する。ただし、図8には示していないが、それ以下の圧力、例えば $3 \times 10^{-4}$  Torrの圧力でも結晶性は維持されていることが確認されている。また膜の組成は、図10のようにガス圧力が高いほどリン（P）の濃度が減少してアバタイトの組成に近づくことがわかった。基板温度を変えた場合は、図11に示すように200℃から結晶構造が赤熱アバタイトより結晶化温度が低いことがわかる。一方、この圧力ではアバタイトに比べPの濃度が高いに

もかわらず結晶構造はアバタイトと同じ構造になることもわかった。上記の結果より、 $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットは組成が異なるにもかかわらずできた膜はアバタイトであり、成膜速度がアバタイトより約10倍速いのでアバタイトターゲットを使用するより有利である。またこの時の成膜条件は、基板温度を200℃以上、ガス圧力を $3 \times 10^{-4}$ から $3 \times 10^{-3}$  Torrの範囲に設定することが望ましい。ガス圧力が $3 \times 10^{-4}$  Torr以上なのは、RFスパッタリングの場合これ以下の圧力だとプラズマが不安定で、安定な成膜速度が得られないからである。

【0029】（実施例6）アバタイト膜として、ガス圧力 $1.5 \times 10^{-4}$  Torr、RF出力75W、電源1μm、常温でアモルファス膜を成膜した後、大気中で、400、500、600℃に加熱温度を変えて熱処理を1時間施し、結晶構造の変化を調査した。この結果、図12に示すように500℃以上の温度で熱処理した場合にアモルファス膜は結晶化しており、熱処理が有効に作用している。

【0030】（実施例7）次に基板温度を300℃にし、他の条件を実施例6と同条件で成膜した結晶膜を500℃で一定の温度で、熱処理時間を10分、6分、12分と変えて熱処理した。この結果、図13に示すように10分程度の熱処理でもX線回折強度は急激に強くなり結晶性が改善されることがわかる。またこの場合膜は（002）面に強く配向することがわかった。また、基板を300℃に加熱したこの実施例のものは、常温で成膜した図12のものに比べて、配向が強くなり、成膜時の基板温度を変えることで熱処理後の膜の結晶配向性を制御できることがわかる。

【0031】（実施例8）更に、六方晶系の $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 組成の化合物には1200℃以上の高温でできるα相（Orthorhombic）とそれ以下の温度でできるβ相（Trigonal）がある。そこでターゲットの結晶構造の違いが、できた膜の構造に影響するかを調査した。成膜時の基板温度が高い場合にはできた膜はすべて同じ構造になったので、ここでは実施例6と同様にアモルファス膜を500℃で熱処理して構造変化を調べた。この結果、図14に示すように熱処理後の膜は $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ の構造ではなく、アバタイトの構造を持った膜になった。一方、α相のターゲットから成膜した膜は（002）と（112）面の強度が比較的に強くなるが、β相のターゲットから成膜した膜は（111）面の強度が比較的に強い。通常のアバタイト粉末の回折パターンと同様になった。従って、ターゲット構造を変えた場合にも成膜後の膜の構造を制御できることがわかった。

【0032】【発明の効果】すなわち、本発明によれば、スパッタリング成膜法により低温でも結晶性のアバタイト膜ができ、熱に弱い基材への成膜ができるようになることと

に、成膜速度も従来よりも大幅に大きく（例えば約10倍）にすることができ、また、成膜後に熱処理を組み合わせることにより、結晶性を制御したアパタイト膜の生成が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いたRFスパッタリング装置の概略図である。

【図2】 Arガス圧力とアパタイトの成膜速度の関係を示した図である。

【図3】 基板温度とアパタイト膜の結晶構造の関係を示した図である。

【図4】 膜厚とアパタイト膜の結晶構造の関係を示した図である。

【図5】 Arガス中に導入した窒素ガスの流量比とアパタイトの結晶構造の関係を示した図である。

【図6】 蒸発流量比とアパタイトの成膜速度の関係を示した図である。

【図7】 RF出力とアパタイトおよび $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ の成膜速度の関係を示した図である。

【図8】 Arガス圧力と $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 膜の成膜速度を \*20

\*示した図である。

【図9】 Arガス圧力と $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 膜の構造の関係を示した図である。

【図10】 Arガス圧力と $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 膜の組成の関係を示した図である。

【図11】 基板温度と $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 膜の結晶構造の関係を示した図である。

【図12】 アパタイトアモルファス膜の成膜後の熱処理温度と結晶構造の関係を示した図である。

【図13】 300℃で成膜したアパタイト結晶膜を500℃で各時間熱処理した場合の熱処理時間と結晶構造の関係を示した図である。

【図14】  $\alpha$ および $\beta$ 構造の $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ターゲットを用いて成膜したアモルファス膜を500℃で1時間熱処理した場合の晶相の構造を示した図である。

【符号の説明】

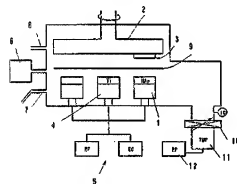
1 HAターゲット

2 靶材

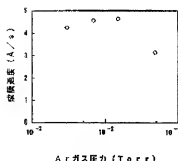
4 電極

5 電源部

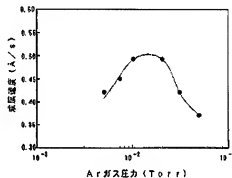
【図1】



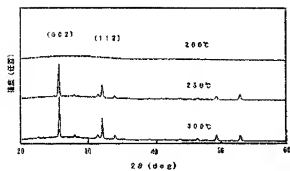
【図8】



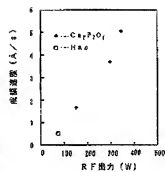
【図2】



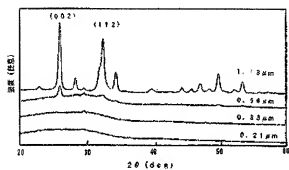
【図3】



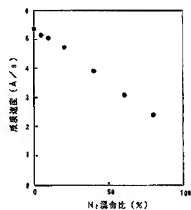
【図7】



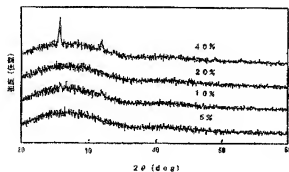
【図4】



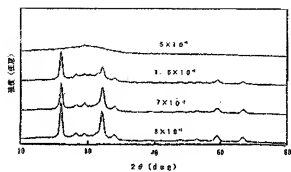
【図6】



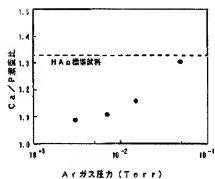
【図5】



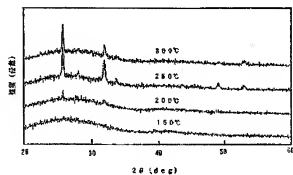
【図9】



【図10】

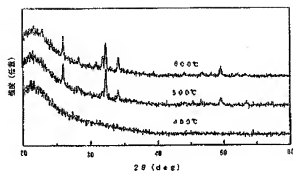


【図11】

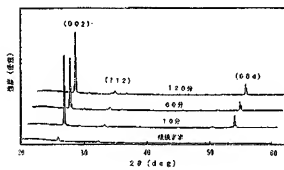




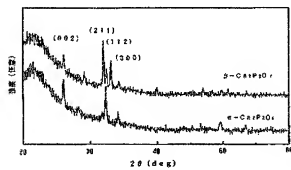
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>8</sup>

C 0 1 B 25/32

C 2 3 C 14/58

識別記号

特許整理番号

F I

C 0 1 B 25/32

C 2 3 C 14/58

特許表示箇所

P

A

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-072666

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

A61L 27/00

C01B 25/32

C23C 14/58

(21)Application number : 08-248728

(71)Applicant : JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : EBISAWA TAKASHI  
ITO HIDEAKI  
SAKAKAWA TATSUAKI

### (54) FORMATION OF APATITE THIN COATING

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the influence of heat on a substrate and to efficiently form good crystal coating by prescribing the pressure of gas, the temp. of the substrate and the thickness of the coating in the process of coating formation.

**SOLUTION:** The pressure of gas is regulated to  $1 \times 10^{-3}$  to  $< 5 \times 10^{-2}$  Torr. In the case the pressure is high, the probability that the atoms sprung out from a target collide with the molecules of the gas till they reach the surface of a substrate increases to reduce the coating formation rate. The higher the temp. of the substrate is made, the higher the crystallinity of the coating increases, and it is advantageous from the viewpoint of making its coalescence with living bodies good, but, on the other hand, the influence of heat on the substrate is great, and its application to a substrate of the material weak in heat is difficult. But, by the regulation of the aforesaid gas pressure, the coating thickness described later or the like, even in the case the heating temp. of the substrate is made low, the crystal coating of good quality can be obtd. Thus, the heating temp. shall be regulated to  $\geq 250^{\circ}$  C. The coating thickness is regulated to the range of 0.3 to  $50 \mu$  m. In the case the coating is too thin, it often occurs that the crystal structure and characteristics of the material of its own can not be obtd. In the case the coating is too thick, the problems of the peeling of the coating and the roughening of the surface occur.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In forming an apatite thin film by sputtering process to a biomechanical material substrate, A method for film deposition of an apatite thin film thickness as for which shall make gas pressure under membrane formation less than  $5 \times 10^{-2}$  Torr, and more than  $1 \times 10^{-3}$  Torr shall be not less than 250 \*\* in substrate temperature and, which forms membranes being 0.3 micrometers or more 50 micrometers or less [Claim 2] A method for film deposition of the apatite thin film according to claim 1 by which nitrogen ( $N_2$ ) gas being included by 30 to 70% of within the limits with a pressure ratio in an inert gas atmosphere adjusted on the occasion of sputtering [Claim 3] A method for film deposition of the apatite thin film according to claim 1 or 2 using a sintered compact whose relative density is 55% - 80% for a target for sputtering [Claim 4] While using a  $Ca_2P_2O_7$  target for a target for sputtering, A method for film deposition of the apatite thin film according to any one of claims 1 to 3 more than  $3 \times 10^{-3}$  Torr making [ less than  $5 \times 10^{-2}$  Torr ] gas pressure under membrane formation into substrate temperature of not less than 200 \*\* [Claim 5] A method for film deposition of an apatite thin film controlling a crystal structure of an apatite thin film after heat treatment on the occasion of heat treatment which raises the crystallinity of a film after membrane formation, and which is performed for accumulating by controlling a crystal structure of an apatite thin film before heat treatment, and a crystal structure of a  $Ca_2P_2O_7$  target

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the method for film deposition of the hydroxyapatite thin film covered in order to raise adhesion nature with a living body to the substrate of biomechanical materials, such as an artificial joint, a dental implant, an artificial blood vessel.

[0002]

[Description of the Prior Art] When biomechanical material substrates, such as an

artificial joint, a dental implant, an artificial blood vessel, have been arranged in the living body, in order that they may adhere to a living body and may acquire better biocompatibility, the method of forming and covering a hydroxyapatite (Hydroxyapatite;HAP) film on the surface beforehand is taken. The bio-mimetic method, a sol gel process, etc. which are deposited using a chemical reaction in the plasma spray process which fuses the end of material powder in high-temperature plasma, is sprayed with inertness or reactive gas as a method for film deposition of this hydroxyapatite film, and is used as a film, or a solution are known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]however -- although there is a merit that a thick film is made for a short time when it covers with a plasma spray process -- that a film becomes a split face \*\*\*\* -- porous one -- \*\* -- about -- since it is accompanied by an elevated temperature, there is an adverse effect to a substrate, and there is a fault that covering to the detailed structured division and covering to a material weak with heat are difficult. In the bio-mimetic method or a sol gel process, there is a problem that the adhesion of that hot heat treatment is required after precipitate in order to use the precipitating sediment as a film, or a film is not acquired.

[0004]This invention is made against the background of the above-mentioned situation, and is a thing.

The purpose by adopting sputtering process as a membranous method for film deposition, By lessening thermal effect to a substrate and specifying a still more suitable sputtering condition, It is providing the method for film deposition of the apatite thin film which can solve a problem peculiar to sputtering process, like membrane formation speed's being slow, can obtain the film of the purpose presentation with sufficient reproducibility, can make the thermal effect to a substrate small further, and can generate a good crystal film efficiently.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention is made against the background of the above-mentioned situation, a membranous structure and a presentation are controlled by changing gas pressure, substrate temperature, thickness, and other addition nitrogen gas partial pressures in sputtering process, and a crystalline improvement is further made by post annealing by request. In order to improve membrane formation speed, while making it hard to adjust density of a hydroxyapatite target and to damage, a target with which presentations differ performs presentation adjustment of a made film.

[0006]Namely, among methods for film deposition of an apatite thin film of this invention the 1st invention, In forming an apatite thin film by sputtering process to a biomechanical material substrate, thickness as for which shall make gas pressure under membrane formation less than  $5 \times 10^{-2}$  Torr, and more than  $1 \times 10^{-3}$  Torr shall be not less than 250 \*\* in substrate temperature and which forms membranes shall be 0.3 micrometers or more 50 micrometers or less.

[0007]A method for film deposition of an apatite thin film of the 2nd invention contains nitrogen (N<sub>2</sub>) gas by 30 to 70% of within the limits with a pressure ratio in the 1st invention in an inert gas atmosphere adjusted on the occasion of sputtering. A method for film deposition of an apatite thin film of the 3rd invention uses a sintered compact whose relative density is 55% - 80% for a target for sputtering in the 1st or 2nd invention.

[0008]In the 1st - the 3rd invention, while a method for film deposition of an apatite thin film of the 4th invention uses a  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  target for a target for sputtering, More than  $3 \times 10^{-3}$  Torr makes [ less than  $5 \times 10^{-2}$  Torr ] gas pressure under membrane formation into substrate temperature of not less than 200 \*\*. On the occasion of heat treatment which raises the crystallinity of a film after membrane formation and which is performed for accumulating, a method for film deposition of an apatite thin film of the 5th invention by controlling a crystal structure of an apatite thin film before heat treatment, and a crystal structure of a  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  target, A crystal structure of an apatite thin film after heat treatment is controlled.

[0009]

[Embodiment of the Invention]This invention aims at membrane formation of the apatite thin film to a living body substrate, and as long as it is a living body substrate, the use or service space, and construction material are not limited. Since especially this invention makes the thermal effect to a substrate small and can be formed at a lower temperature, restrictions of the construction material in a substrate become small, and the membrane formation to materials made difficult, such as a synthetic resin weak with heat, is attained in a conventional method.

[0010]At the time of sputtering, the range adjustment of gas pressure is indispensable and this gas pressure influences membrane formation speed and membrane quality. In sputtering process, by the time the atom which jumped out of the target arrives at a base material surface, it will collide with a gas molecule. Therefore, when gas pressure is high, the atomic number which probability of collision increases and reaches a substrate decreases (the mean free path of sputtering atoms decreases), and the fall of membrane formation speed is caused. A sputtering gas molecule may become a cause by which stick to the membrane surface under membrane formation, it is incorporated into the inside of a film, and membrane quality is worsened. This tendency is remarkable if especially reactant high gas is used. In order to form a good apatite thin film efficiently from these points, less than  $5 \times 10^{-2}$  Torr carries out [ more than  $1 \times 10^{-3}$  Torr ] gas pressure. It is desirable that below  $3 \times 10^{-2}$  carries out [ more than  $3 \times 10^{-3}$  Torr ] for the same Reason. Since crystallinity will get worse if a pressure is high especially when a  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  target is used, it is desirable that below  $3 \times 10^{-2}$  Torr carries out especially.

[0011]It is desirable to use inactive gas, such as Ar, as an ingredient of the gas which constitutes the atmosphere in the case of sputtering, and it is desirable to include a proper quantity of nitrogen gas, as described above to this. In gas, a little gas of others, such as oxygen and a steam, may be included in addition to inactive gas. Also with the low substrate temperature which usually became amorphous easily, the good crystal film excellent in adhesion nature is obtained, and, less than [ this ], it is easy to become amorphous films by including the above-mentioned nitrogen gas not less than 30% with a pressure ratio. Since membrane formation speed will fall on the other hand if the pressure ratio of nitrogen gas increases and 70% is exceeded, it is desirable to make the pressure ratio of the nitrogen gas in atmosphere into 30 to 70%.

[0012]When gas, such as nitrogen and oxygen, is put in sputtering gas, compound membrane is made by the reaction of a target material and gas, or there are effects, such as supply etc. of the oxygen which suffered a loss, in an oxide. The surface energy at the time of crystal growth changes by adsorption to the film surface of reactive gas, and membrane structures, such as crystal orientation, change. Therefore, membrane structure

is controllable if this phenomenon is used well. Energy control of the sputtering atoms at the time of sputtering can also be performed, and it can connect to control of membrane quality or membrane structure similarly.

[0013]The apatite of the thin film made into the purpose and the ingredient and the thing of the construction material from which a composing element differs can be used for the target used for sputtering. Even if it is a target of a different ingredient from the purpose thin film, as described above, the ingredient of a sputtering film is controllable by the pressure and quality governing of gas, use of two or more sorts of targets, etc. The structural change by annealing after sputtering can be planned, the sputtering thin film of a different structure from the purpose thin film can also be formed, and the structure of a target can be further defined in consideration of the above-mentioned gas pressure or quality governing.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in which high-speed membrane formation of that in which an ingredient differs from an apatite film is possible as construction material of a target is desirable, and the sputtering film which consists of apatites using this target can be formed.

[0014]The sintered compact which has moderate relative density as a target is desirable. An apatite becomes easy to damage a target with heat stress, when the temperature of a target surface goes up like [ thermal conductivity is bad and ] sputtering process and the back side is cooled. Although what is necessary is just to reduce heat stress in order to avoid this, since the output at the time of sputtering must be made low for that purpose and membrane formation speed becomes slow, it is not an effective method. When especially the sintered density of a target is high, since it becomes a precise organization, if it is easy to be influenced by heat stress and target density is made low on the other hand, stress is eased to some extent and breakage of a target can be suppressed. Since the physical properties of material will change and it will lead to an improvement of thermal conductivity and a mechanical property if the organization of a target is changed, breakage of a target can be prevented.  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mentioned above from this point is excellent. Since sputtering in high power will become possible if breakage of a target is lost, high speed film formation becomes possible. As for the relative density of the target which consists of these points to a sintered compact, it is desirable to consider it as 80% or less. It is desirable to make the minimum of relative density into 55% from restrictions of the manufacture of a sintered compact.

[0015]The temperature of the substrate at the time of sputtering influences membranous crystallinity. In an apatite film, when substrate temperature is low, the made film becomes amorphous, but above a certain temperature, it becomes a crystalline film, and adhesion nature with a living body can be made good, or elution of the film by body fluid can be controlled. Since there is an effect which desorption of adsorption gas increases and controls the gas adsorption to a film when substrate temperature is high, it contributes also to the improvement of membrane quality. Although the one where the temperature of the substrate from these points is higher will be good, it is one of these, and the thermal effect to a substrate becomes large and application to the substrate of weak construction material becomes difficult at heat. In this invention, since a good crystal film tends to be obtained by next annealing for that a good film is obtained by regulation of suitable gas pressure, or the control of thickness mentioned later, and this reason, even if it makes cooking temperature of a substrate low, a crystal film will be obtained. What is necessary is for the cooking temperature of a substrate just to be not

less than 250 °C from these points. However, since a crystal film is obtained with lower substrate temperature when using  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  for a target, the cooking temperature of a substrate should just be not less than 200 °C.

[0016]The thickness of the apatite film formed on a substrate influences a membranous crystal structure. When a film is thin, it is not material original the crystal structure or the characteristic by which have distortion under the influence of a ground, or a reaction layer with a ground is made that a crystal grain is detailed, in many cases. Therefore, in order to obtain original character, a certain amount of thickness is required, and thickness may be 0.3 micrometers or more from this viewpoint. On the other hand, since the problem of exfoliation of a film or surface surface roughening will arise if thickness is too thick, the maximum of thickness shall be 50 micrometers.

[0017]After membrane formation by sputtering can improve crystallinity more by heat-treating. Specifically, it carries out by heating at the temperature of 500-1300 °C. This heating is effective for a short time also, for example, an effect is seen with heating for 10 minutes or more. If this heat treatment is performed in the atmosphere and oxygen and a steam, restoration of an oxygen deficiency and supply of moisture can also be carried out. It also becomes possible by controlling the crystal structure of a target (especially  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), and the crystal structure at the time of membrane formation (before heat treatment) at this time to control by heat treatment to a desired crystal structure.

[0018]It not only can perform easily the gap of a presentation and the control of structure which pose a problem by sputtering process, but according to this invention, it can increase membrane formation speed about 10 times over the past. Since it is conventionally weak with heat, membrane formation can form membranes to the resin etc. which were hardly made, and it becomes possible to aim at application expansion to biomechanical material products, such as an artificial blood vessel.

[0019]

[Example]

(Working example 1) The sputtering system shown in drawing 1 was prepared, the substrate 3 has been arranged on the sample buck 2 so that the HAp target 1 may be countered, and sputtering membrane formation of the HAp film was carried out. four in a figure -- another target electrode (negative pole) and 5 -- a power supply section and 6 -- as for a shutter and 10, a gas inlet and 8 are [ a turbine pump and 12 ] rotary pumps a pressure control valve and 11 an  $\text{N}_2$  leak mouth and 9 a baratron vacuum meter and 7. At this time, the pressure of gas, substrate temperature, and thickness were changed, respectively, and change of membrane formation speed and membrane structure was investigated.

[0020]First, in order to investigate change of the membrane formation speed by gas pressure, the gas pressure introduced in a device was changed with  $5 \times 10^{-3}$ ,  $7 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $2 \times 10^{-2}$ ,  $3 \times 10^{-2}$ , and  $5 \times 10^{-2}$  Torr, and membranes were formed. At this time, substrate temperature was set constant at ordinary temperature for RF output 75W, and membrane formation time 30 minutes. This result is shown in drawing 2. It turned out between  $1 - 2 \times 10^{-2}$  Torr(s) that membrane formation speed is the quickest so that clearly from a figure. However, when a pressure is low, it turns out that reduction of membrane formation speed does not come out so much compared with the case where it is high.

[0021]Next, gas pressure was set constant  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr, RF output 75W, and membrane formation 30 minutes, substrate temperature was changed with ordinary temperature, 200



250 °C, and 300 °C, and was formed, and diffraction intensity was measured. As a result, in the substrate of ordinary temperature, it turned out that a stacking tendency is seen above 250 °C as amorphous films are obtained and it is shown in drawing 3, and a crystalline film (1 micrometer of thickness) is obtained.

[0022] Gas pressure was fixed with  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr, the substrate temperature of 300 °C, and RF output 75W, the film to which thickness was changed with 0.21 micrometer, 0.33 micrometer, 0.56 micrometer, and 1.13 micrometers by changing membrane formation time was formed, and the relation of the structure of thickness and a film was investigated. In addition, prolonged membrane formation was performed and diffraction intensity was measured so that thickness might be set to 50 micrometers and 60 micrometers. As a result, it is what thickness made a thickness of about 0.5 micrometers or more as shown in drawing 4, and it turned out that a good crystalline film is made. Although a 50-micrometer thing showed the same tendency among those which performed prolonged membrane formation, what formed membranes for the purpose of 60 micrometers exfoliated with membranous remaining stress. From the above result, it became clear by controlling gas pressure, substrate temperature, and thickness suitably that a crystalline film can be manufactured efficiently.

[0023] (Working example 2), next the film formation condition of an apatite Gas pressure  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr, It presupposed that the substrate temperature of 240 °C, 1 micrometer of thickness, and RF output 75W are constant, and the crystal structure at the time of introducing 80% and change of membrane formation speed were investigated for nitrogen gas 60% 40% 20% 0.5%, 1%, 5%, and 10% by flow rate in Ar controlled atmosphere. As a result, it was changeless until nitrogen gas resulted to 0.5% - 20%, but the crystalline film was obtained at 40%. Although the difference in the crystal structure in 40% and the nitrogen partial pressure not more than it was shown in drawing 5, and not illustrated, the crystalline film was obtained by not less than 40% of the nitrogen flow quantitative ratio. However, as simultaneously shown in drawing 6, when the introduction amount of nitrogen gas increased, the membrane formation speed at the time of sputtering also became slow. The above-mentioned result showed promoting crystallization of an apatite film by introducing a proper quantity of nitrogen gas. As for an introduction amount, although it is thought that a nitrogen gas introduction amount needs to exceed 20% at flow rate, since membrane formation speed becomes slow by nitrogen gas introduction on the other hand, it is desirable to determine, when the relation between a crystal structure and membrane formation speed has been discerned. That is, a nitrogen gas introduction amount has 30 to 70% of desirable within the limits at flow rate.

[0024] (Working example 3) Since thermal conductivity is bad and the mechanical strength is weak, an apatite tends to damage a target with the heat stress generated at the time of sputtering membrane formation. Then, in order to make stress ease and to prevent breakage of a target, what made relative density at the time of sintering 98%, 90%, 80%, 70%, 65%, 60%, and 55% in the apatite target was produced, and the endurance at the time of raising a sputtering output was investigated. The sintered compact target of 50% or less of density was not able to be produced. As for the test condition, gas pressure changed the RF output between 50-500W by  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr. At this time, it held 5 minutes or more with each output, and the existence of breakage was investigated by viewing. As a result, as shown in Table 1, the relative density of 98% at the time of sintering and 90%

of target were damaged with the output of about 100 W. On the other hand, the target of 80% or less of density was borne to the output 250W, and was damaged by 300W. Therefore, if relative density at the time of sintering of an apatite target is made into 80 to 55% of within the limits, it will become possible to raise a sputtering output to 250W.

[0025]

[Table 1]

ターゲット焼結密度	ターゲットテスト状況
98%	約100Wで破損
90%	約100Wで破損
80%	250W、4分で破損
70%	300Wで破損
65%	300Wで破損
60%	300Wで破損
55%	300Wで破損

[0026](Working example 4) In order to investigate the endurance by the presentation of a target, the target was changed into  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (66% of sintered density) which is the same calcium phosphate system compound as an apatite, and durability test of the target was done like working example 3. As a result, although the target became red-hot by more than output 400W, even if raised to 600W, breakage did not take place. The membrane formation speed at the time of being 350W in which a target does not become red-hot was about 10 times the apatite in s in about 5.2A /from drawing 7. It is better for using it in the state of red heat for a long time to avoid, since there is a possibility that the bonding processing part of a target and the back up plate for cooling may be dissolved and damaged when a target becomes red-hot. Therefore, although it is desirable to use it by less than 400W, if it is not used for a long time, you may use it by more than 400W. As mentioned above, high-speed membrane formation is attained by use of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

[0027](Working example 5) In order to investigate the film formation condition of a  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  target with a quick membrane formation speed, gas pressure was changed with  $3 \times 10^{-3}$ ,  $7 \times 10^{-3}$ ,  $1.5 \times 10^{-2}$ , and  $5 \times 10^{-2}$  Torr, and substrate temperature was changed with 150, 200, and 250 or 300 \*\*. Thickness and a sputtering output were constant 350W respectively, and when gas pressure was changed and they changed 300 \*\* and substrate temperature for substrate temperature, they considered 1 micrometer of gas pressure as  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr regularity.

[0028]Change of the membrane formation speed at the time of changing gas pressure was shown in drawing 8. Although membrane formation speed becomes slow by the pressure which exceeds  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr like an apatite, membranous crystallinity is maintained as shown in drawing 9. Membranous crystallinity will get worse, if gas pressure reaches  $5 \times 10^{-2}$  Torr. However, although not shown in a figure, it is checked that the crystal structure is maintained by the pressure not more than it, for example, the pressure of  $3 \times 10^{-2}$  Torr. It turned out that the concentration of Lynn (P) decreases and a membranous

presentation approaches the presentation of an apatite, so that gas pressure is high like drawing 10. When substrate temperature is changed, as shown in drawing 11, a crystal structure appears from 200 °C and it turns out that crystallization temperature is lower than an apatite. On the other hand, by this pressure, although the concentration of P was high compared with the apatite, it also turned out that a crystal structure turns into the same structure as an apatite. The film made although the  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  target differed in the presentation is an apatite, and more advantageous than the above-mentioned result at that in which about 10X membrane formation speed is from an apatite. [ using an apatite target rather than ] As for the film formation condition at this time, it is desirable to set substrate temperature as not less than 200 °C, and to set gas pressure as the range of  $3 \times 10^{-2}$  Torr. It is because it has unstable plasma that gas pressure is more than  $3 \times 10^{-1}$  Torr if it is a pressure not more than this in the case of RF sputtering, and a stable membrane formation speed is not obtained.

[0029](Working example 6) As an apatite film, after forming amorphous films at gas pressure  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr, RF output 75W, 1 micrometer of thickness, and ordinary temperature, in the atmosphere, it heat-treated by having changed cooking temperature into 400 and 500 or 600 °C for 1 hour, and change of the crystal structure was investigated. As a result, as shown in drawing 12, when it heat-treats at the temperature of not less than 500 °C, amorphous films are crystallized, and heat treatment is acting effectively.

[0030](Working example 7) Next substrate temperature was 300 °C, at a temperature fixed 500 °C, processing time was changed with 10 minutes, 60 minutes, and 120 minutes, and the crystal film which formed other conditions on working example 6 and the conditions was heat-treated. As a result, as shown in drawing 13, as for X diffraction intensity, it turns out that it becomes strong rapidly and crystallinity is improved even heat treatment for about 10 minutes. It turned out that orientation of the film is strongly carried out to a field (002) in this case. Compared with the thing of drawing 12 which the thing of this working example which heated the substrate at 300 °C formed at ordinary temperature, orientation has appeared strongly.

It turns out that the crystal orientation of the film after heat treatment is controllable by changing the substrate temperature at the time of membrane formation.

[0031](Working example 8) There are alpha phase (Orthorhombic) made at a not less than 1200 °C elevated temperature and a parent phase (Tetragonal) made at the temperature not more than it in the compound of a  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  presentation of a hexagonal system further. Then, the difference in the crystal structure of a target investigated whether the structure of the made film would be influenced. Since all the made films became the same structure when the substrate temperature at the time of membrane formation was high, amorphous films were heat-treated at 500 °C like working example 6 here, and the structural change was investigated. As a result, as shown in drawing 14, the film after heat treatment turned into a film with not the structure of  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  but the structure of the apatite. On the other hand, although the intensity of the film (002) which formed membranes from the target of the alpha structure, or a field (112) became comparatively strong, the film which formed membranes from the target of beta structure became being the same as that of the diffraction pattern of the usual apatite powder whose intensity of a field (211) is comparatively strong. Therefore, it turned out that the

structure of the film after forming membranes also when target structure is changed is controllable.

[0032]

[Effect of the Invention]namely, -- while according to this invention a crystalline apatite film is made also at low temperature by the sputtering forming-membranes method and membrane formation to a weak substrate comes made to heat -- membrane formation speed -- the former -- large -- it is large (for example, about 10 times) -- it can carry out. It became generable [ the apatite film which controlled crystallinity ] by combining heat treatment after membrane formation.